

1143.41013X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): CHOI, et al.
Serial No.: Not assigned
Filed: December 19, 2001
Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND SYNTHETIC
RESIN PRODUCT PREPARED THEREFROM
Group: Not assigned



E. # 9
6/19/02
2

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

December 19, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Korean Application No.(s) 2000-0085828 filed December 29, 2000.

A certified copy of said Korean Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "William I. Solomon".

William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/amr
Attachment
(703) 312-6600

JC979 U.S. PTO

10/020930



대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

#2

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 85828 호
Application Number PATENT-2000-0085828

출원년월일 : 2000년 12월 29일
Date of Application DEC 29, 2000

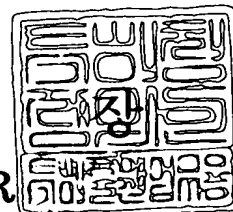
출원인 : 현대자동차주식회사 외 1명
Applicant(s) HYUNDAI MOTOR COMPANY, et al.



2001 년 08 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.12.29
【국제특허분류】	C08G
【발명의 명칭】	폴리아미드 수지 조성물 및 이를 이용한 합성수지 제품
【발명의 영문명칭】	POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND SYNTHETIC RESIN PRODUCT
【출원인】	
【명칭】	현대자동차주식회사
【출원인코드】	1-1998-004567-5
【출원인】	
【명칭】	하니웰코리아 주식회사
【출원인코드】	119990582682
【대리인】	
【성명】	한양특허법인 김연수
【대리인코드】	9-1998-000054-6
【포괄위임등록번호】	2000-064233-0
【포괄위임등록번호】	2000-071472-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최진명
【성명의 영문표기】	CHOI, JIN MYUNG
【주민등록번호】	610421-1551210
【우편번호】	463-065
【주소】	경기도 성남시 분당구 매송동(아름마을) 삼호아파트 409-1803
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상록
【성명의 영문표기】	LEE, SANG ROK
【주민등록번호】	641205-1465218
【우편번호】	425-170

【주소】 경기도 안산시 사동 1344-1 신우아파트 610동 201호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 한양특허법인 김연수 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	3 면	3,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	12 항	493,000 원
【합계】		525,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통	

【요약서】**【요약】**

본 발명에 의한 폴리아미드 조성물은 폴리아미드 수지 30 내지 95 중량부, 충격 보강제 1 내지 45 중량부, 나일론 가소제 0.1 내지 20 중량부, 폴리머 말단에 2 개 이상의 관능기를 가지는 화합물로 이루어진 나일론 증점제 0.01 내지 5 중량부 및 코어셸(core-shell)형 고무 0.5 내지 10 중량부를 포함하는 것으로서, 기존의 나일론 엘라스토머 보강 폴리아미드 수지조성물과 동등이상 수준의 유연성, 성형성 및 외관을 가지면서도 원료 가격면에서 훨씬 저렴한 장점을 가짐으로써 특히 자동차 내외장재 부품, 전기전자부품 용도로서 그 활용성이 높은 효과가 있다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

폴리아미드 수지 조성물 및 이를 이용한 합성수지제품{POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND SYNTHETIC RESIN PRODUCT}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 내 가솔린성과 내한 충격성이 탁월하여 자동차의 연료 튜브 시스템에 응용 가능한 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것이다.
- <2> 폴리아미드(POLYAMIDE)수지는 주쇄에 산아미드 결합(-CO-NH-)이 있는 폴리머의 총칭으로서, 가장 대표적인 것은 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 축합생성물인 나일론-6,6 및 ϵ -카프로락탐의 중합에 의한 나일론 6 이다. 합성 섬유로서 최초로 시판된 폴리아미드는 상품명으로 나일론이라 부른 6,6폴리아미드이지만, 그후 나일론이라는 말이 일반적으로 되고, 현재에는 폴리아미드 대신 총칭으로 나일론이라는 용어가 많이 사용되고 있다.
- <3> 폴리아미드는 기계적 강도, 내마모성, 내열성, 내약품성, 전기절연성, 내아크성 등이 매우 우수하여 자동차 내외장재 부품, 전기전자부품, 스포츠용품, 산업자재 등으로 광범위한 용도로 사용되고 있다. 폴리아미드는 상기한 특성으로 인하여 특히 자동차의 내외장재 용도로서 다양하게 있음에도 불구하고, 고무와

의 상용성, 유연성, 점도, 작업성등에 다소 문제가 되어 자동차 내부의 튜브나 호스제품의 재료로서는 사용이 제한되어 왔다.

<4> 한편, 이러한 기존의 폴리아미드 수지의 단점을 보강하기 위한 일환으로서, 성형성 및 유연성이 우수하게 한 나일론 엘라스토머(nylon elastomer) 보강 폴리아미드수지가 개발되어 있다. 폴리아미드에 나일론 엘라스토머를 보강한 특허는 미국 특허 4,230,838 미국특허 4,331,786 그리고 미국특허 4,332,920 미국 특허 4,207,410에는 아미드(amide)그룹 사이의 4개에서 19개의 탄소원자를 가지는 폴리아미드 강직부분을 엘라스토머로 치환하여 폴리에테르(polyether) 구성물과 같은 폴리옥시테트라메틸렌글리콜(polyoxytetramethylene glycol)의 폴리아미드 엘라스토머에 대해 나와 있다.

<5> 폴리아미드에 나일론 엘라스토머를 보강한 예는 미국 특허 4,230,838 및 미국특허 4,331,786에 개시되어 있다. 그리고 미국특허 4,332,920 미국특허 4,207,410에는 아미드(amide)그룹 사이의 4개에서 19개의 탄소원자를 가지는 폴리아미드 강직부분을 엘라스토머로 치환하여 폴리에테르(polyether) 구성물과 같은 폴리옥시테트라메틸렌글리콜(polyoxytetramethylene glycol)의 폴리아미드 엘라스토머에 대해 나와 있다.

<6> 또한 폴리아미드에 이피알고무(EPR), 이피디엠고무(EPDM), 말레익안하이드라이드 변성 에스이비에스고무(SEBS-g-MA)를 사용해 만든 예로서 미국 특허 5,919,865에 고충격 폴리아미드 조성물이 소개되어 있으며, 미국특허 5,559,185에는 열가소성 수지 조성물이 소개되어 있고, 미국특허 5,688,866에는 열가소성 수지의 충격 변성이 소개 되어 있다.

- <7> 그러나 이러한 폴리아미드 엘라스토머에 폴리옥시테트라메틸렌글리콜 (polyoxytetramethylene glycol)을 사용한 것들은 평균 분자량이 600 내지 800 정도이며, 그 외의 상기의 종래기술로 만든 엘라스토머가 모두 우수한 유연성과 질김성을 가지고 있다고 보여지지는 않는다.
- <8> 또, 상기의 조성물들은 유연성 및 충격특성이 우수하도록 개선되었으나 정작 사용하고자 하는 자동차 연료 시스템의 튜브용 소재로서는 외관, 부품의 두께 균일성, 작업성등이 떨어지고, 고무의 균일한 분산성을 얻기 힘든 점, 및 압출작업과정에서 균일한 폴리아미드수지 조성물을 얻기가 힘든 점 등에 있어서 문제점이 제기 되었다.
- <9> 이에 본 발명에서는 위의 문제점을 해결하기 위하여 내 가솔린성 및 내한 충격성, 신율특성이 우수하고 성형품의 외관이 탁월하고, 뛰어난 유연성을 가질 수 있는 비교적 낮은 가격대를 형성하고 있는 고무 및 가소제, 작업성을 향상시켜 균일한 작업성을 나타낼 수 있는 증점제 등을 사용하여 기존의 나일론 엘라스토머 보강 폴리 아미드 수지로와 동등 이상의 유연성, 신율 및 충격특성, 외관, 내가솔린성이 뛰어난 소재를 개발하게 되었다.
- 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**
- <10> 본 발명자들은 위의 문제를 해결하고자, 분산이 잘되는 고무의 선정과 균일한 작업성 및 부품의 두께균일성이 나타나도록 하는 나일론 증점제의 선택, 자동차 연료 튜브 시스템에 적합한 유연성을 얻기 위해서는 나일론의 적절한 가소제의 선택하고, 그 외, 기존의 나일론 엘라스토머 고무 보강 폴리아미드 수지 조성물에 비해 외관 및 신율, 충격특성을 더욱더 향상시킬 수 있는 코어셀형 고무

(core-shell)를 첨가하여 기존의 나일론 엘라스토머 보강 폴리아미드 수지 조성물과 동등이상의 유연성 및 작업성을 가지며 내한 충격성 및 외관이 탁월한 폴리아미드수지의 조성물을 발견하게 되었다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 폴리아미드수지 30 내지 95 중량부 (b) 에틸렌프로필렌코폴리머고무(EPM), 에틸렌프로필렌 고무(EPR), 에틸렌프로필렌디엔모노머고무(EPDM), 말레인산무수물 변성 에틸렌프로필렌고무(EPR-g-MA), 말레인산무수물변성 에틸렌프로필렌코폴리머고무 (EPM-g-MA), 말레인산무수물변성 에틸렌프로필렌디엔모노머고무(EPDM-g-MA), 아릴메타아크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS), 스티렌-부타디엔-스티렌 삼블록공중합체, 올-아크릴릭 코어셀(all-acryliccore-cell)형고무, 에틸렌에틸아크릴레이트(EEA), 스티렌부타디엔고무(SBR), 에틸렌비닐알콜(EVOH), 각종 열가소성 엘라스토머 및 플라스틱오머 중에서 하나 이상 선택되는 충격보강제 1 내지 45 중량부, (c) 나일론 가소제 0.1 내지 20 중량부, (d) 폴리머 말단에 2개 이상의 관능기를 가지는 화합물로 이루어진 나일론 증점제 0.01 내지 5 중량부 및

<12> (e) 코어셀(core-shell)형 고무 0.5 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다.

<13> 본 발명은, 상기 폴리아미드가 나일론 6, 나일론 7, 나일론 8, 나일론 10, 나일론 2, 나일론 66, 나일론 69, 나일론 610, 나일론 611, 나일론 612, 나일론

6T, 나일론 6/66, 나일론 6/12 및 나일론 6/6T 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합물인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 더욱 제공한다.

<14> 본 발명은 더욱, 상기 폴리아미드가 호모폴리머이거나; 폴리 이미드, 폴리 설펜, 폴리에테르설펜, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐에테르, 폴리 리페닐옥사이드, 고충격폴리스티렌, 아크릴로니트린-부타디엔-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌-스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌-알킬아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸테레프탈레이트로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상과 블렌드 또는 공중합된 코폴리머이거나; 상기 호모폴리머와 코폴리머의 혼합물인 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다.

<15> 본 발명은 또한, 상기 폴리아미드가 반결정형(semi0crystalline), 또는 비결정형 또는 양자의 혼합물인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다.

<16> 본 발명은 또한, 상기 나일론 가소제는 락탐계열, 설펜아미드계열, 프탈레이트계열, 아디페이트 계열, 포스페이트계열, 글리코레이트계열 중에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다.

<17> 본 발명은 또한, 상기 나일론 증점제가 말레인산무수물 변성 폴리올레핀, 말레인산무수물 변성 스티렌 수지, 다관능성 에폭시 수지 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다..

- <18> 본 발명은 또한, 상기 코어셀형 고무가 유리전이온도가 25℃ 이상의 강직 폴리머와 유리전이온도 0℃ 이상의 유연 폴리머로 구성되는 코어셀형 고무를 가지는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다.
- <19> 본 발명은 또한, 상기 코어셀형 고무 중 유연성분과 강직성분의 중량비율은 1:9 내지 9:1인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 더욱 제공한다.
- <20> 본 발명은 또한, 말레인산, 말레인산무수물, 말레인산의 모노에스테르 혹은 디에스테르, tert-부틸아크릴레이트, 아크릴산, 글리시딜아크릴레이트 및 비닐옥사졸린 중에서 선택되는 하나 이상의 반응모노머가 상기 코어셀형 고무 전체 중량에 대해 0.1-25중량% 함유된 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 더욱 제공한다.
- <21> 본 발명은 또한, 상기 조성물에 최종 조성물의 물성, 외관, 작업성에 영향을 주지 않는 범위 내에서, 안정제, 광안정제, 열안정제, 자외선안정제, 활제, 이형제, 안료, 염료, 난연제, 섬유강화충전제, 또는 기핵제가 하나 이상 포함될 수 있는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물을 더욱 제공한다.
- <22> 본 발명은 또한, 상기 기재의 조성물로부터 제조된 것을 특징으로 하는 합성수지제품을 제공한다. .
- <23> 본 발명은 또한, 상기 기재의 조성물로부터 제조된 것을 특징으로 하는 자동차 연료 튜브, 및 호스제품을 제공한다.
- <24> 이하, 실시예와 함께 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.

<25> 본 발명의 폴리아미드 수지조성물 중 폴리아미드수지(A)는 단량체로 3원환 이상의 구성을 갖는 고리 구조의 락탐 또는 -아미노산이 단독 또는 2종 이상의 축중합된 것이 사용될 수 있고, 2가산(diacids) 및 디아민(diamines)을 사용할 수 있다. 또한 호모폴리아미드(homopolyamides), 코폴리아미드(copolyamides), 위의 폴리아미드의 혼합물이 사용될 수 있고, 이러한 폴리아미드는 세미크리스탈린(semi-crystalline) 및/또는 비결정일 수 있다.

<26> 구체적으로 예를 들면 단독으로 중합가능한 단량체로 -카프로락탐, 아미노 카프론산, 에난트락탐, 7-아미노헵탄산, 11-아미노운데칸산, 9-아미노노난산, -피페리돈 등이 단독 또는 이종 이상이 사용된 중합체가 있고, 이가산과 디아민을 축중합시키는 경우는 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 파라아미노아닐린, 메타크실렌디아민등의 디아민과 아디픽산, 세바식산, 도데칸디산, 글루타릭산, 테레프탈릭산, 2-메틸테레프탈릭산, 이소프탈릭산, 나프탈렌디카르복실산 등의 디카르복실산의 축중합반응으로 얻어지는 폴리아미드 중합체 또는 공중합체를 사용할 수 있다.

<27> 또한 상기 이가산 또는 디아민외에 3개 이상의 관능기를 갖는 트리멜리틱산, 피로멜리틱산등의 다관능화합물도 5몰 %이내에서 사용가능하다. 또한 중합 공정에서 유연성과 점도를 증가시키기 위하여 위에서 언급된 나일론의 모노머를 일부 잔류시키는 폴리아미드도 사용 가능하다. 상기 폴리아미드수지를 구체적으로 예를들면, 나일론 6, 7, 8, 10, 2, 66, 2, 10, 69, 610, 611, 612, 6T, 6/66, 6/12, 6/6T등이 있으며, 이 중에서 바람직하게는 나일론 6과 나일론

66, 나일론 6/66이 바람직하다. 또한 이들 나일론 수지 상호간의 어떠한 조합 및 함량비의 블렌드물로 사용 가능하다.

<28> 중합 방법에 있어서도 음이온 중합, 괴상용융중합, 용액중합, 염(salt)을 통한 용융중합, 계면중합, 반응압출 등 어떤 중합방법으로 제조된 것이든 사용에 제약을 받지 않으며 2종 또는 3종 이상의 단량체를 사용하여 축중합시킨 폴리이미드 공중합체는 그 구성성분의 함량비에 관계없이 사용될 수 있다.

<29> 또한 증량, 강화, 내열성 향상 또는 충격보강의 목적으로 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌에테르, 또는 옥사이드(PPO), 고충격폴리스티렌(HIPS), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS copolymer), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌-스티렌(AES copolymer), 아크릴로니트릴-스티렌-알릴아크릴레이트(ASA), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등과 블렌드 또는 공중합을 할 수 있으며, 블렌드물의 성능을 개선하기 위해서 옥사졸린 변성 폴리스티렌, 말레익안하이드라이드 변성 폴리올레핀 등 각 종의 상용화제등을 첨가할 수 있다.

<30> 상기 성분 (A)는 30 내지 95 중량부가 사용될 수 있으며 바람직하게는 45 내지 70 중량부가 사용된다.

<31> 발명의 구성성분 (B)인 충격보강제는 에틸렌프로필렌의 2원 공중합체인 이피엠(EPM), 이피알(EPR), 에틸렌프로필렌디엔의 이피디엠(EPDM), 알릴메타아크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS), 스티렌-부타디엔-스티렌 삼블록공중합체(SBS triblock copolymer), 말레익안하이드라이드 변성 이피엠(EPM-g-MA), 말레익안하이드라이드 변성 에스비에스(SBS-g-MA), 말레익안하이드라이드 변성 이피디엠

(EPDM-g-MA), 올 아크릴릭(all-acrylic) 코어-셀(core-cell)형 고무, 에틸렌에틸 아크릴레이트(EEA), 스티렌부타디엔고무(SBR), 에틸렌비닐알콜(EVOH), 각종 열가소성 엘라스토머 (thermoplastics elastomers) 및 플라스틱오머(plastomer)등이 있으며, 성능을 향상시키기 위해 카르복실산 또는 말레익안하이드라이드를 첨가할 수 있다. 이 중에서 충격보강제로 이피엠, 이피디엠, 이피알, 말레익안하이드라이드 변성 이피엠, 말레익안하이드라이드 변성 이피디엠, 말레익안하이드라이드 변성 이피알 등이 바람직하다.

<32> 상기 성분 (B)는 전체 수지 조성물 중에 1 내지 45 중량부가 사용될 수 있으며 바람직하기로는 15내지 35 중량부가 사용된다.

<33> 본 발명의 구성 성분 (C)인 나일론 가소제는 본 발명에서 유연성을 증가시켜주는 요소이며, 또한 그 종류는 매우 다양하기 때문에 카프로락탐과 라우릴락탐과 같은 락탐계열, 오피톨루엔설펜아미드(o,p-toluene sulfonamide)와 엔에틸 오피톨루엔설펜아미드(n-ethyl o,p-toluene sulfonamide)와 같은 설펜 아미드계열만을 제한하는 것은 아니다.

<34> 또 다른 가소제들은 이미 언급한 설펜아미드 가소제, 트리멜리테이트 가소제와 폴리머 형태의 가소제 뿐만 아니라 프탈레이트 가소제(phthalate plasticizer), 아디페이트 가소제(adipate plasticizer), 인계 가소제(phosphate plasticizer), 글리코레이트 가소제(glycolate plasticizer)를 선택하여 사용할 수 있다.

- <35> 이 밖에 유용한 가소제들은 미국 특허 4,197,379에 언급이 되어 있다. 상기 성분 (C)는 전체 수지 조성물중에 0.1 내지 20 중량부가 사용될 수 있으나 바람직하기로는 5 내지 15 중량부가 사용된다.
- <36> 본 발명의 구성 성분인 (D)는 (C)의 구성요소가 많아질수록 전체 수지 조성물에서 유연성은 증가하나 튜브와 같은 압출성형 및 블로우 성형에는 적합치 않은 용융지수를 가지게 되므로 이러한 수지 조성물이 적절한 용융지수를 가지도록 해 주는 성분으로 폴리머 말단기에 2개 혹은 그 이상의 관능기를 가진 화합물을 의미한다. 대표적으로 말레익안하이드라이드 변성 폴리머 형태의 스티렌 말레익안하이드라이드 수지(SMA), 변성 폴리올레핀등이 있으며 이와 유사한 반응기를 가진 폴리머를 의미한다. 또한 크레졸 노볼락 에폭시(cresol novolac epoxy), 페놀 노볼락 에폭시(phenol novolac epoxy)등의 다관능성의 에폭시 수지가 사용될 수 있다.
- <37> 상기 성분 (D)는 전체 수지 조성물중에 0.01 내지 5 중량부가 포함될 수 있으며, 바람직하기로는 0.1 내지 3 중량부가 좋다.
- <38> 본 발명의 구성성분 (E)는 성형품의 외관, 신율특성, 내한충격특성을 더욱 더 향상시켜주는 성분으로 최소 하나이상의 강직부분과 유연부분으로 구성되어 있는 코어셸형 고무를 말한다. 강직부분 구성성분은 보통 25℃ 이상의 유리전이 온도를 가지는 폴리머를 의미하며 유연부분 구성성분은 유리전이온도가 0℃를 넘지않는 폴리머를 의미한다. 이러한 조성물은 하나의 코어(core)와 최소 하나이상의 셸(shell)의 구조를 가지고 있고, 구조의, 결정은 모노머(monomer)의 첨가순서에 의해 결정된다. 유연부분의 성분은 일반적으로 부타디엔(butadiene), 이소

프렌(isoprene), 알킬아크릴레이트 (alkylacrylate), 알킬메타크릴레이트 (alkylmethacrylate) 혹은 실록산(siloxane), 코모노머(comonomer)로 유도된 성분들이다. 바람직한 코어셀형고무(core-shell)는 한 개의 유연 코어와 한 개의 강직한 셀을 포함한다. 반응 그룹들은 카르보닐(carbonyl), 카르보실(carboxyl), 안하이드라이드(anhydride), 아미도(amido), 이미도(imido), 카르복실릭 에스터(carboxylic ester), 아미노(amino), 하이드록실(hydroxyl), 에폭시, 옥사졸린(oxazoline), 우레탄, 우레아(urea), 락탐 혹은 할로겐벤젠 그룹(halobenzene group)등이 있고, 최종 셀의 중합에서 적절한 반응기를 가진 모노머(monomer)를 첨가하여 얻어진다. 예를 들어 적절한 반응 모노머(monomer)들은 말레익산(maleic acid), 말레익안하이드라이드(maleic anhydride), 말레익산의 모노에스터(monoester) 혹은 디에스터(diester) 터트부틸아크릴레이트(tert-butylacrylate), 아크릴산, 글리시딜아크릴레이트(glycidylacrylate), 비닐옥사졸린(vinyloxazoline) 등이다.

<39> 반응그룹을 가지는 모노머의 양은 코어셀형고무의 전체 중량부에서 0.1 내지 25 중량부이며 바람직하게는 0.25 내지 15 중량부이다. 또한 유연성분 조성과 강직성분 조성의 계 비율은 1:9 내지 9:1 이나, 바람직하게는 3:7 내지 8:2의 조성을 가진다. 특허 EP-A-208187에 이러한 고무에 대해 설명이 되어 있다. 상기 성분 (E)는 전체 수지조성물 중에 0.1 내지 10 중량부가 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부가 좋다.

<40> 본 발명의 조성물에는 안정제, 광안정제, 열안정제, 자외선안정제, 활제, 이형제, 안료, 염료, 난연제, 섬유강화충전제, 기핵제와 같은 하나 혹은 그 이상

의 필수첨가제가 물성, 외관, 작업성의 영향을 주지 않는 범위 내에서 들어갈 수 있다.

<41> 대표적인 산화안정제와 열안정제는 금속 할로젠계열 즉, 나트륨, 칼륨, 리튬, 구리할로젠계열과 염소, 브롬, 아연, 힌더드 페놀계(hindered phenol), 각종 인계, 하이드로퀴논계(hydroquinones)와 위의 그룹이 2종 이상 조합된 것들이 사용 가능하다.

<42> 또한 자외선안정제로는 레조시놀계(resorcinols), 살리실레이트계(salicylates), 힌더드아민계(hindered amines), 벤조트리아졸계(benzotriazoles), 벤조페놀계(benzophenols)와 같은 계열도 사용 가능하다. 활제 및 이형제로는 스테아린산, 스테아린알콜, 스테아라미드(stearamide), 왁스, 탄산에스테르계, 탄산금속염계등이 사용가능하며, 유기염료로는 나이그로진(nigrosine), 안료로는 이산화티탄늄, 황화카드뮴, 셀레나이트카드뮴, 울트라마린블루, 카본블랙이 사용가능하다.

<43> 난연제로는 유기할로젠계 화합물과 비할로젠계 화합물, 금속수산화등의 난연제가 사용가능하다.

<44> 또한 통상의 충전제, 강화필러로는 유리섬유, 유리비드, 유리플레이크, 마이카, 탈크, 탄소섬유, 카울린, 월라스토나이트, 몰리브데늄 디설파이드, 티탄산칼륨, 바륨설페이트, 전도성카본블랙, 아라미드섬유등이 대표적이다. 이밖에 역연제, 드립방지제, 자성부여제, EMI 차폐제, 향균제, 향미제, 금속불활성화제, 원적외선방사체, 대전방지제등을 함유할 수 있다.

<45> 본 발명의 수지 조성물등은 필수첨가제(활제, 안정제등)와 같이 수퍼 믹서에서 일차 혼합한 후 통상의 방법대로 이축압출기(twin-screw extruder), 일축압출기(single-screw extruder), 롤밀(roll-mill), 니이더(kneader) 또는 밴버리 믹서(banbury mixer)등 다양한 배합가공기를 이용하여 바람직하기로는 이축압출기를 이용하여 진공을 걸지 않은 상태에서 용융혼련한 후 펠릿타이저로 펠릿을 얻은 다음 제습건조기에서 충분히 건조한 후 사출가공하여 물성을 측정하였다. 또한 스크류의 회전속도 및 제습건조기에서의 건조시간의 변경을 통해서도 물성을 관측하였다.

<46> 이하 실시 예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하지만, 하기의 실시예들은 본 발명을 구체화하는 것으로 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

<47> [실시예 1 11]

<48> 나일론 6, 카프로락탐, 말레익안하이드라이드 변성 이피엠 고무(EPM-g-MA), 설펜아미드 가소제(액상), 코어셀형 고무, 증점제, 카본블랙 마스터배치를 표1의 비율대로 혼합한 후 건조 블렌딩하여 이축압출기를 이용, 240℃의 가공온도에서 용융 혼련 후 펠릿타이저로 펠릿을 얻은 다음 제습건조기 70℃, 90℃에서 시간별로 건조하였고, 또한 스크류의 회전속도를 변경하여 제습건조기 70℃에서 일정시간을 건조한 후 사출기에서 성형하였다. 사출된 시편들은 다음과 같은 규격 및 표준방법에 따라 물성 및 외관 등을 측정 판단하고 고무의 분산정도는 얇은 필름을 만들어서 광학현미경으로 관찰하였다.

<49> 성형물성시험방법

<50> * 인장강도 및 신율 : ASTM D 638, 50mm/min

<51> * 굴곡강도 및 굴곡탄성률 : ASTM D 790, 10mm/min

<52> * 아이조드(Izod) 충격강도 상온 및 40℃ : ASTM D 256, 1/4 inch 두께 시편, 아이조드-notch

<53> * 용융지수(Melt Index) : ASTM D 1238 235℃, 2.16kgf

<54> * 내가솔린성 시험방법

<55> * 가솔린 50℃, 48시간, 96시간 경과 후

<56> * 굴곡강도 및 굴곡탄성률 : ASTM D 790 10mm/min

<57> 외관의 평가방법

<58> 외관의 평가방법은 고무의 분산성은 스크류 회전속도를 달리해서 채취한 조성물을 0.05mm두께로 필름을 만들어 광학현미경으로 외관을 아래와 같이 판정하였고, 성형품의 외관은 육안으로 판정하였다. .

<59> * 분산 잘됨, 육안판정깨끗함 : n

<60> * 미세한 고무덩어리가 묻쳐있음, 육안판정 성형품에 미세돌기 있음 : 5

<61> * 고무덩어리가 크고 많이 보임, 육안판정 성형품에 미세돌기 많음 : r

<62> [비교 예 1]

<63> 비교 예1에는 고가의 나일론 엘라스토머 보강 폴리아미드 6 수지조성물을 비교하였다. 발명은 지로 150℃에서 12시간 건조하고, 950℃정도에서 12시간 소성한다.

<64> 이하 시험결과를 표에 나타낸다.

<65> [표 1] 이축압출기(twin-screw extruder)에서 펠릿타이저로 받은 후 제습건조기로 70℃에서 5시간 건조한 후 일반 물성 측정결과(스크류 rpm 250)

<66>	실 시 예											비교예
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1
Nylon 6	59.8	59.3	55.8	53.3	54.3	51.8	54.8	52.8	58.2	55.5	57.8	55.0
카프로락탐	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
EPDM-g-MA	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	—
나일론 엘라스토머	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35.0
설폰아미드계 가소제	—	0.5	1.5	1.5	3.0	3.0	5.0	7.0	1.5	1.5	1.5	—
충점제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.5	0.7	—
코어셀형고무	—	—	2.5	5.0	2.5	5.0	—	—	—	2.5	—	—
카본블랙 마스터배치	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
멜트 인덱스 (-g/10min)	0.5	0.7	1.0	0.8	1.5	1.1	3.2	4.3	1.3	0.8	0.6	1.1
인장강도 (kg/cm ²)	405	405	405	400	390	385	400	350	420	405	420	400
신율(%)	235	245	280	290	285	300	265	270	220	255	205	210
굴곡강도 (kg/cm ²)	244	240	230	210	210	200	235	185	250	218	260	210
굴곡탄성률 (kg/cm ²)	6200	6000	5600	5100	5000	4600	4100	3600	5200	5000	6500	4750
충격강도(23℃, kg·cm/cm)	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
충격강도(-40℃, kg·cm/cm)	17.0	18.8	20.2	21.6	19.0	22.3	17.3	17.9	16.1	19.6	16.5	10.5
외관	×	▲	●	●	●	●	▲	▲	×	●	×	▲
가소제 유출	●	●	●	●	▲	▲	×	×	●	●	●	●

<67> [표 2]

<68> [표 1]에서 나일론 엘라스토머 보강 폴리아미드6수지조성물과 동등이상의 물성을 가진 실시예 4번으로 제습건조기 온도별, 시간별로 일반물성 및 가소제의 유출을 실험한 결과 (스크류 rpm 250)

<69>

	실시에 4, 제습건조기 70℃			비교예, 제습건조기 70℃		
	3시간	5시간	9시간	3시간	5시간	9시간
Melt Index(-g/10min)	0.9	0.8	0.8	1.3	1.1	1.1
인장강도(kg/cm ²)	390	400	385	380	400	390
신율(%)	245	290	230	185	210	190
굴곡강도(kg/cm ²)	195	210	222	198	210	225
굴곡탄성률(kg/cm ²)	4900	5100	5210	4600	4750	5150
충격강도 (23℃, kg·cm/cm)	NB	NB	NB	NB	NB	NB
충격강도 (-40℃, kg·cm/cm)	21.1	21.6	21.3	10.0	10.5	9.3
가소제유출	●	●	▲	●	●	▲

<70> [표 3]

<71> [표 1]에서 나일론 엘라스토머 보강 폴리아미드6 수지와 동등이상의 물성을 가진 실시예 4번으로 제습건조기 온도별, 시간별로 일반물성 및 가소제의 유출을 실험한 결과.

<72>

	실시에 4, 제습건조기 90℃			비교예, 제습건조기 90℃		
	3시간	5시간	9시간	3시간	5시간	9시간
Melt Index(-g/10min)	0.8	0.8	0.7	1.0	1.0	0.9
인장강도(kg/cm ²)	410	400	380	395	387	370
신율(%)	270	255	225	210	185	165
굴곡강도(kg/cm ²)	218	238	255	210	235	251
굴곡탄성률(kg/cm ²)	5150	5300	5700	4900	5250	5900
충격강도 (23℃, kg·cm/cm)	NB	NB	NB	NB	NB	NB
충격강도 (-40℃, kg·cm/cm)	21.2	20.0	18.4	10.7	10.1	9.3
가소제유출	▲	×	×	×	×	×

<73> [표 4]

<74> [표1]에서 나일론 엘라스토머 보강 폴리아미드6와 유사한 물성을 가진 실시예 4를 가지고 스크류 회전속도를 변경하여 일반물성 및 0.05mm 필름을 만들어 광학 현미경으로 외관을 시험한 결과(제습건조기 70℃, 5시간)

<75>	실시에 4, screw 회전수			비교예
	150	250	350	1
멜트 인덱스 (-g/10min)	1.2	0.8	0.8	1.1
인장강도(kg/cm ²)	370	400	410	390
신율(%)	210	290	305	210
굴곡강도(kg/cm ²)	205	210	210	210
굴곡탄성률(kg/cm ²)	5000	5100	5150	4750
충격강도(23℃, kg·cm/cm)	NB	NB	NB	NB
충격강도(-40℃, kg·cm/cm)	18.5	21.6	21.8	10.5
현미경 관찰	×	▲	●	▲

<76> [표 5]. 실시에 4와 비교예를 가지고 가솔린 50℃, 48시간, 96시간을 침적시켜 일반물성 및 시편의 백화현상을 관찰한 결과.

<77>	실시에 4			비교예		
	사출직후	48시간후	96시간후	사출직후	48시간후	96시간후
흡유량(%)	—	0.14	0.17	—	0.12	0.15
굴곡강도(kg/cm ²)	210	250	255	210	246	250
굴곡탄성률(kg/cm ²)	5100	5700	5750	4750	5550	5600
외관	●	●	●	▲	▲	▲
백화현상	없음	없음	없음	없음	없음	없음

<78> 실험결과 중 수지의 일반물성을 표 1에, 제습건조기의 건조시간 및 건조온도별 물성을 표 2에, 스크류 회전수 변경물성을 표 3에, 내가솔린성 시험을 표 4에 나타내었다. 실험결과 제습건조기에서 70℃, 5시간 건조 후, 스크류 회전수 350rpm에서 만들어진 조성물이 나일론 엘라스토머 보강 폴리아미드6와 비교하여 동등 이상의 물성 및 외관을 나타내었다.

【발명의 효과】

<79> 본 발명에 의한 폴리아미드 조성물은 폴리아미드 수지 30 내지 95 중량부, 충격보강제 1 내지 45 중량부, 나일론 가소제 0.1 내지 20 중량부, 폴리머 말단에 2개 이상의 관능기를 가지는 화합물로 이루어진 나일론 증점제 0.01 내지 5 중량부 및 코어셀(core-shell)형 고무 0.5 내지 10 중량부를 포함하는 것으로서,

기존의 나일론 엘라스토머 보강 폴리아미드 수지조성물과 동등이상 수준의 유연성, 성형성 및 외관을 가지면서도 원료 가격면에서 훨씬 저렴한 장점을 가짐으로써 특히 자동차 내외장재 부품, 전기전자부품 용도로서 그 활용성이 높은 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (A) 폴리아미드 수지 30 내지 95 중량부
- (B) 에틸렌프로필렌코폴리머고무(EPM), 에틸렌프로필렌 고무(EPR), 에틸렌프로필렌디엔모노머고무(EPDM), 말레인산무수물 변성 에틸렌프로필렌고무(EPR-g-MA), 말레인산무수물변성 에틸렌프로필렌코폴리머고무 (EPM-g-MA), 말레인산무수물변성 에틸렌프로필렌디엔모노머고무(EPDM-g-MA), 아릴메타아크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS), 스티렌-부타디엔-스티렌 삼블록공중합체, 올-아크릴릭 코어셀(all-acrylic core-cell)형 고무, 에틸렌에틸아크릴레이트(EEA), 스티렌부타디엔고무(SBR), 에틸렌비닐알콜(EVOH), 각종 열가소성 엘라스토머 및 플라스틱오머 중에서 하나 이상 선택되는 충격보강제 1 내지 45 중량부,
- (C) 나일론 가소제 0.1 내지 20 중량부
- (D) 폴리머 말단에 2개 이상의 관능기를 가지는 화합물로 이루어진 나일론 증점제 0.01 내지 5 중량부 및
- (E) 코어셀(core-shell)형 고무 0.5 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드는 나일론 6, 나일론 7, 나일론 8, 나일론 10, 나일론 2, 나일론 66, 나일론 69, 나일론 610, 나일론 611, 나일론 612, 나

일론 6T, 나일론 6/66, 나일론 6/12 및 나일론 6/6T 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합물인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드는 호모폴리머이거나; 폴리 이미드, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐에테르, 폴리 리페닐옥사이드, 고충격폴리스티렌, 아크릴로니트린-부타디엔-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌-스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌-알킬아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸테레프탈레이트로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상과 블렌드 또는 공중합된 코폴리머이거나; 상기 호모폴리머와 코폴리머의 혼합물인 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 폴리아미드 수지조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드는 반결정형(semi0crystalline), 또는 비결정형 또는 양자의 혼합물인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 나일론 가소제는 락탐계열, 설폰아미드계열, 프탈레이트계열, 아디페이트 계열, 포스페이트계열, 글리코레이트계열 중에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 나일론 증점제는 말레인산무수물 변성 폴리올레핀, 말레인산무수물 변성 스티렌 수지, 다관능성 에폭시 수지 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 코어셀형 고무는 유리전이온도가 25℃ 이상의 강직 폴리머와 유리전이온도 0℃ 이상의 유연 폴리머로 구성되는 코어셀형 고무를 가지는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

【청구항 8】

제8항에 있어서, 코어셀형 고무 중 유연성분과 강직성분의 중량비율은 1:9 내지 9:1인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 말레인산, 말레인산무수물, 말레인산의 모노에스테르 혹은 디에스테르, tert-부틸아크릴레이트, 아크릴산, 글리시딜아크릴레이트 및 비닐옥사졸린 중에서 선택되는 하나 이상의 반응모노머가 상기 코어셀형 고무 전체 중량에 대해 0.1-25중량% 함유된 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 조성물에는 최종 조성물의 물성, 외관, 작업성에 영향을 주지 않는 범위 내에서, 안정제, 광안정제, 열안정제, 자외선안정제, 활제, 이형

제, 안료, 염료, 난연제, 섬유강화충전제, 또는 기핵제가 하나 이상 포함될 수 있는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지 조성물.

【청구항 11】

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항 기재의 조성물로부터 제조된 것을 특징으로 하는 합성수지제품.

【청구항 12】

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항 기재의 조성물로부터 제조된 것을 특징으로 하는 자동차 연료 튜브 및 호스제품.